

工程实例

铁碳微电解-UASB-A/O-混凝工艺处理制药废水

李 鸽, 任宇婷, 林 衍

(重庆大学 资源及环境科学学院, 重庆 400044)

摘 要: 制药废水成分复杂, COD 和有机氮浓度高, 水质波动极大且含有难生物降解和有抑菌作用的抗生素等物质。针对其水质情况, 预处理采用气浮沉淀一体池+铁碳微电解+混凝沉淀工艺, 提高了废水的可生化性; 主流程采用 UASB-A/O 生化组合工艺, 其中 UASB 系统有机负荷高, 耐冲击能力强, A/O 系统脱氮效果好, 运行成本低; 深度处理采用混凝沉淀, 确保 COD 和 TP 达标。最终出水水质满足后续园区污水厂的进水水质要求。

关键词: 制药废水; 铁碳微电解; UASB; A/O 工艺

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)02-0082-05

Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Combined Process of Iron-carbon Micro-electrolysis, UASB, A/O, Coagulation and Sedimentation

LI Ge, REN Yu-ting, LIN Yan

(College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The pharmaceutical wastewater has complicated composition, high concentration of COD and organic nitrogen, wide fluctuation in wastewater quality and contains biorefractory and antibacterial toxic antibiotics. According to the wastewater conditions, the pretreatment could improve the biodegradability by utilizing flotation-sedimentation tank, iron-carbon micro-electrolysis, coagulation and sedimentation process. The UASB-A/O biochemical treatment process was applied as the main process, in which the UASB system has the characteristics of high organic load and strong resistance to impact load, and the A/O system has a good effect of denitrification and low operation cost. The coagulation and sedimentation process was applied in the advanced treatment process to assure that the effluent COD and TP met the discharge standard. After the whole treatment, the effluent quality could meet the requirement of influent standard of the follow-up wastewater treatment plant.

Key words: pharmaceutical wastewater; iron-carbon micro-electrolysis; UASB; A/O

制药废水成分复杂, 有机污染物种类多且浓度高, 含有大量有毒有害物质、生物抑制剂(包括一定浓度的抗生素)、难降解物质等, 带有颜色和气味, 悬浮物含量高, 易产生泡沫等, 属于难处理的工业废

水^[1,2]。近年来, 制药行业环境污染事件高发, 对于制药废水的治理已成为当务之急^[3]。目前, 对制药废水的处理, 国内外尚无普遍推广的经济有效的方法^[4]。因此, 对于制药废水的处理需要对实际废

水水质进行分析后,再确定最终处理方案。

1 工程概况

重庆某制药企业主要从事化学原料药、注射剂、片剂、胶囊、颗粒剂及医药中间体的生产和销售。该企业以生产废水为主的综合废水量为 1 000 m³/d,其中生产废水为 800 m³/d、生活污水为 200 m³/d。废水中污染物的主要成分是生产过程中残余的原料及溶媒、中间产物等,如氯仿、DMF、三乙胺、克林霉素及相关中间产物和无机盐类(Na⁺、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、Cl⁻、C₂O₄²⁻等),其中包括酸、碱、有机溶剂和化工原料等。

2 工艺设计

2.1 设计水质及出水要求

经过现场取样分析,确定设计进水水质。企业自建污水处理站出水达到排入后续园区污水厂的进

水水质要求,设计进水水质和出水水质见表 1。园区污水厂最终出水水质需达到重庆市地方标准《化工园区主要水污染物排放标准》(DB 50/457—2012)。

表 1 设计进水水质和出水要求

Tab. 1 Design influent quality and effluent requirements

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)	氨氮/ (mg · L ⁻¹)	TP/ (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	pH 值	CHCl ₃ / (mg · L ⁻¹)
生产 废水	10 000	650	236	35	780	5 ~ 10	300
生活 污水	400	40	30	3	180	6 ~ 9	
出水要求	400	70	45	0.5	400	6 ~ 9	0.3

2.2 工艺流程

废水处理站工艺流程见图 1。

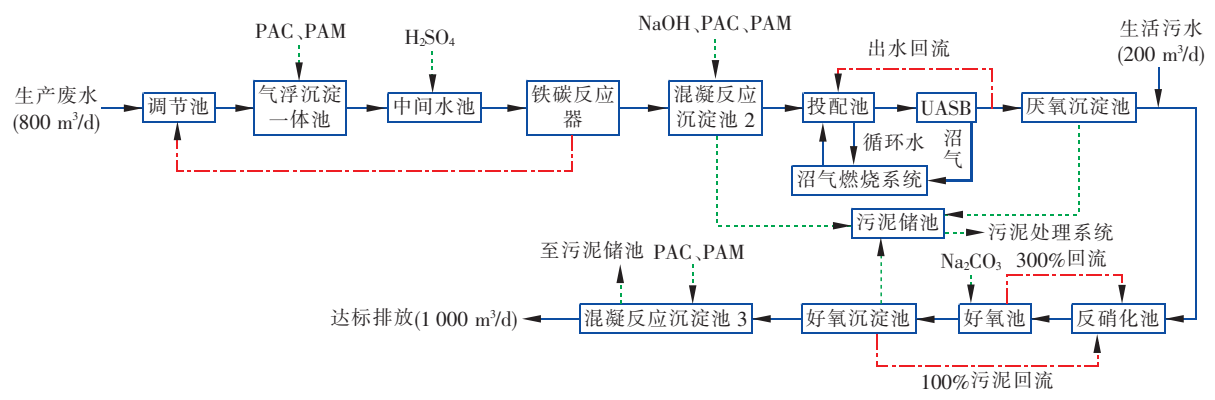


图 1 制药废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pharmaceutical wastewater treatment process

本项目生产废水有机物浓度高,其中含有较多的难生物降解物质及一些有抑菌作用的抗生素等物质,必须进行一定的预处理,以提高废水的可生化性。厌氧 + A/O 生化组合处理工艺可改善废水的可生化性,在耐冲击性、同时脱氮除磷、投资和运行成本、处理效果等方面明显优于单一处理方法^[5]。因此,本项目主要采用生化处理。由于废水含磷浓度较高,且含较多的不可降解物质,生化处理后仍然不能达到出水排放标准,因此必须进行深度处理。

2.3 工艺选择

2.3.1 预处理

预处理采用气浮沉淀一体池 + 铁碳微电解 + 混凝沉淀。

① 气浮沉淀一体池。加药气浮可去除废水中的溶媒及较重的悬浮物,减少溶媒对后续生化处理

的影响;絮凝沉淀可降低铁碳系统进水 SS 和后续生化处理的负荷,去除大部分有毒难降解的氯仿。

② 铁碳微电解。利用铸铁屑和活性炭形成的许多微原电池生成新生态[H],这些[H]和 Fe²⁺能与废水中的许多组分发生氧化还原作用,改变废水中有机物的结构和特性,使之发生断链、开环等作用,将难降解有机物和有毒有害物质转变为易降解有机物^[6];同时将部分有机磷转变为无机磷^[7,8]。

③ 混凝反应沉淀。经铁碳处理后废水中含有大量的 Fe²⁺,需要加碱和曝气形成 Fe³⁺去除。同时部分无机磷与铁反应,生成 FePO₄ 沉淀。

2.3.2 生化处理

针对生产废水有机物浓度较高的特点,为了降低能耗,采用 UASB - A/O 处理工艺。

① UASB 反应器。UASB 有机负荷高,水力停留时间短,水力负荷能满足不同来水条件的要求^[9],同时,污泥颗粒化后耐冲击能力强^[10],足以适应本项目企业生产废水水质波动大的特点。厌氧 UASB 最佳工作温度为 38 ℃,采用间接加热方式。本项目产生的沼气量不大(约 930 Nm³/d),将产生的沼气收集后,通过沼气燃烧锅炉加热水,热水通过盘管加热投配池废水的方式将热量提供给厌氧系统。厌氧处理系统也能使部分有机磷转变为无机磷,微生物将这些无机磷作为新陈代谢的营养物,因此在厌氧系统对总磷可有一定量的去除。

② A/O 池。本项目生产废水中除含氨氮外,还含有多种有机氮物质,例如克林霉素、DMF、三氮唑、三乙胺盐等,总氮约为 650 mg/L。原水的总氮浓度很高,故采用具有脱氮功能的 A/O 生化反应池。高有机氮在厌氧系统中会转变为氨氮,并进入 A/O 系统(约 550 mg/L)。而好氧处理对进水氨氮有一定的限制,一般应小于 300~500 mg/L(考虑回流后的进水)。有研究表明,进水氨氮浓度的提高将刺激丝状菌的生长,颗粒开始明显解体,大量污泥流失;有机物降解速率下降,高氨氮浓度引起硝化中间产物硝酸盐和亚硝酸盐的积累,抑制好氧微生物活性^[11]。在好氧系统将生活污水并入,使得混合水的氨氮浓度降至 450 mg/L。通过反硝化的混合液和污泥回流,使得进水段的氨氮浓度可降到 120 mg/L 以下,氨氮浓度低于抑制浓度。反硝化充分利用废水中的有机物,在缺氧条件下将回流带入的硝态氮去除。然后进入好氧段,降解有机物并进行硝化,由于废水中的碱度不足,所以在好氧池内必须投加碳酸钠来补充硝化所需的碱度,最终出水水质达到设计要求。好氧处理系统也能使部分有机磷转变为无机磷,微生物将这些无机磷作为新陈代谢的营养物,因此在好氧系统总磷也有一定量的去除。

2.3.3 深度处理

本项目废水中含有不可降解有机物,出水污泥沉淀性能不佳,可导致出水污泥携带有机物(使 COD 超标)。因此,最后通过混凝沉淀将微生物絮体所携带的有机物及 TP 去除,并在沉淀过程中吸附部分溶解性不可降解有机物,使出水达标排放。废水中的有机磷经过铁碳微电解、厌氧和好氧处理后转变为无机磷,一部分与化学药剂形成沉淀物去除,一部分作为新陈代谢的营养物被微生物利用。

但因废水 TP 浓度较高,前段生化处理不能将 TP 处理达标水平,所以在深度处理中,剩余的磷与铝盐反应,最终生成 AlPO₄ 沉淀,出水磷达标排放。

2.3.4 对三氯甲烷的去除

三氯甲烷(氯仿)密度比水大,一般沉于水底,在日光、氧或湿空气中,特别是在铁的存在下,易分解生成氯化氢,易于挥发且较难进行生物降解,但时间较长和有驯化污泥条件下可以降解。根据三氯甲烷的特性,采取以下措施进行去除:①在调节池内曝气,并利用气体收集系统排入到除臭系统;②在气浮沉淀池内,通过加药形成污泥排入污泥处置系统;③利用铁碳反应,使得三氯甲烷分解,降低毒性;④利用较长时间的厌氧和好氧反应,对三氯甲烷进行生物降解;⑤最后利用深度处理系统的混凝沉淀,将残余的三氯甲烷去除。

3 主要构筑物及技术参数

① 调节池。有效容积为 1 000 m³,钢混结构,设计流量为 33.4 m³/h,停留时间为 24 h,有效水深为 5 m,提升泵选用两台卧式化工泵,一用一备,单台流量为 34 m³/h,扬程为 80 kPa。设自来水喷淋消泡系统一套,必要时投加消泡剂。采用铝合金架加阳光板进行密封,用管道收集废气,池体进行防腐处理。

② 气浮沉淀一体池。采用气浮沉淀一体池,玻璃钢防腐,处理量为 35 m³/h。

③ 铁碳反应器。有效容积为 134 m³,流量为 33.4 m³/h,停留时间为 4 h。设铁碳反应罐两套,玻璃钢防腐,尺寸($\varnothing \times H$)=3.5 m×8 m。设置反冲洗水槽一座,有效容积为 15 m³。反冲洗选用两台离心泵,一用一备,流量为 56 m³/h,扬程为 250 kPa。

④ 混凝反应沉淀池 2(3 格)。混凝反应池有效容积为 5.7 m³/格,钢混结构,处理量为 33.4 m³/h,停留时间为 0.5 h,有效水深为 2 m。配置转速为 85 r/min 搅拌机 2 台和 20 r/min 搅拌机 1 台。

⑤ 竖流式沉淀池。表面负荷为 1.0 m³/(m²·h),停留时间为 1.5 h,排泥泵 2 台,1 用 1 备,流量为 8 m³/h,扬程为 80 kPa。

⑥ 投配池。有效容积为 150 m³,钢混结构,设计流量为 34 m³/h,停留时间为 0.75 h(含 UASB 回流),有效水深为 5 m,回流量为 167 m³/h。提升泵采用潜污泵,2 台(1 用 1 备),单台流量为 200

m^3/h ,扬程为150 kPa。沉淀池上清液流入投配池,经过间接加热后泵入UASB池,进行厌氧生物处理。

⑦ UASB反应器。1座4格,有效容积共 $2\,272\text{ m}^3$,钢混结构,处理水量为 $33.4\text{ m}^3/\text{h}$,容积负荷为 $2.5\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,停留时间为68 h,水温控制在约 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用铝合金架加阳光板进行密封,用管道收集废气。通过沼气燃烧锅炉加热水,热水通入投配池,对污水进行间接加热,冷却水回流至沼气燃烧系统。厌氧池出水进入厌氧沉淀池进行沉淀。

⑧ 厌氧沉淀池。竖流式,钢混结构,设计流量为 $33.4\text{ m}^3/\text{h}$,停留时间为1.5 h,表面负荷为 $1\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。排泥采用两台潜污泵,一用一备,单台流量为 $8\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为80 kPa。

⑨ 反硝化池。2座,有效容积为 $1\,370\text{ m}^3$,钢混结构,停留时间为32.9 h,反硝化污泥负荷为 $0.10\text{ kgNO}_x^- - \text{N}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,污泥浓度为 $3\,500\text{ mg/L}$,处理水量为 $41.7\text{ m}^3/\text{h}$,混合液内回流比为300%,污泥回流比为100%,有效水深为5 m。设置潜水搅拌机4台,功率为2.2 kW。

⑩ 好氧池。2座,有效容积为 $4\,670\text{ m}^3$,钢混结构,停留时间为112 h,有机污泥负荷为 $0.06\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,MLSS为 $3\,500\text{ mg/L}$,有效水深为5 m。

回流泵采用潜污泵2套(共4台),各一用一备,单台流量为 $85\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为60 kPa。鼓风机3台,两用一备,风量为 $32\text{ m}^3/\text{min}$,风压为70 kPa。

⑪ 好氧沉淀池。2座,竖流式,钢混结构,设计流量为 $41.7\text{ m}^3/\text{h}$,停留时间为2.5 h,表面负荷为 $0.8\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。污泥回流泵两台,一用一备,流量为 $42\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为80 kPa。上清液流入混凝反应池,加药使废水中的悬浮物及无机磷在后续的混凝反应沉淀池3进行沉淀。

⑫ 混凝反应沉淀池3。停留时间为0.5 h,配置转速为85 r/min和20 r/min搅拌机各一台;沉淀池表面负荷为 $0.8\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

4 工程调试、运行效果和达标情况

4.1 工程调试

① 物化处理工程调试。首先进行烧杯实验,确定出预处理部分的气浮沉淀一体池、铁碳微电解及其后续混凝沉淀、深度处理的混凝沉淀的最佳工艺条件分别为:pH值为7~9、PAC为 220 mg/L 、

PAM为 35 mg/L ;pH值为3~4、PAC为 160 mg/L 、PAM为 25 mg/L ;PAC为 110 mg/L 、PAM为 15 mg/L 。以此最佳工艺条件为基础进行物化处理部分工程调试一周,同时配合主要进、出水水质指标的监测。

② UASB工艺调试。外购本市大型某造纸企业废水处理站大型IC反应器的剩余颗粒污泥 100 m^3 (含水率为90%, $600\text{ 元}/\text{m}^3$),再补充投加城市污水厂厌氧消化脱水污泥150 t作菌种,适量添加微量元素Ni、Co、Zn和Fe,同时配合监测进、出水的pH值、COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、碱度和ORP等指标,UASB工艺调试连续进行了3个月,可分为三个阶段:

a. 启动的初始阶段。根据物化预处理可较稳定达到30%左右的COD去除率,其出水COD一般维持在 $6\,700\sim 7\,400\text{ mg/L}$,采用改变UASB进水流量(即改变UASB出水循环量)的控制手段,控制容积负荷 $\leq 0.5\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,进水COD $\leq 5\,000\text{ mg/L}$ 的方法,逐步和稳定达到COD去除率在50%左右的目标,这一阶段大约调试了3周。

b. 负荷提高阶段(中负荷阶段)。采用a同样的方法,使COD负荷由 $0.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提高到 $1.0\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,这一阶段大约调试了2周。紧接着将COD负荷由 $1.0\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提高到 $1.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,这一阶段大约调试了2周。最后将COD负荷由 $1.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提高到 $2\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,这一阶段也调试了2周。

c. 达到设计负荷阶段。采用a同样的方法,逐步将COD负荷由 $2\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提高到设计负荷即 $2.5\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,这一阶段大约调试了2周。此阶段进水量为 $800\text{ m}^3/\text{d}$,UASB出水循环比约为5.9,即UASB实际进水量为 $200\text{ m}^3/\text{h}$,UASB上升流速为 0.75 m/h 左右。

③ A/O工艺调试。以城市污水厂90 t好氧脱水污泥作菌种,在UASB工艺调试2个月后进行A/O工艺调试。适量投加 Na_2CO_3 或NaOH补充好氧池中的碱度,同时配合监测进、出水的pH值、COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TN、TP和DO等指标,调节A/O工艺的混合液回流比(300%~450%),控制污泥负荷由低到高,连续调试了一个月达到了设计负荷。A/O工艺调试的难点在于如何保证TN达标,具体控制要点为混合液回流比、好氧池中的碱度和充足的碳源等。

4.2 运行效果和达标情况

检测,各项指标均满足后续园区污水厂的进水要求。
废水处理站经 3 个月调试后转入正式运行。经 2015 年 6 月水质检测结果见表 2。

表 2 系统各主要单元处理效果

Tab.2 Removal efficiency of each unit of system

项目	进水浓度/ (mg · L ⁻¹)	铁碳微电解 + 混凝沉淀池 2		UASB 池		A/O + 沉淀池		混凝反应沉淀池 3	
		出水/ (mg · L ⁻¹)	平均去 除率/%	出水/ (mg · L ⁻¹)	平均去 除率/%	出水/ (mg · L ⁻¹)	平均去 除率/%	出水/ (mg · L ⁻¹)	平均去 除率/%
COD	8 100 ~ 12 800	6 700 ~ 7 500	30.1	3 400 ~ 3 800	50.7	290 ~ 378	88.7	263 ~ 361	5.5
TN	582 ~ 650	558 ~ 623	4.1	558 ~ 623	0	56 ~ 68	86.8	53 ~ 65	4.2
氨氮	180 ~ 228	171 ~ 216	5.3	476 ~ 512		32 ~ 39	88.5	30 ~ 39	0
TP	27 ~ 39	5.3 ~ 7.5	81.8	4.8 ~ 7.2	8.4	2.8 ~ 4.1	32.7	0.2 ~ 0.5	89.8

5 技术经济分析

本工程总投资为 1 375 万元,其中设备费为 856 万元,土建费为 435 万元,设计及调试费用为 84 万元。装机功率为 436 kW,工艺设备运行功率为 270 kW。运行费用主要包括加药费 3 194 元/d、电费 2 646 元/d、蒸汽费 1 740 元/d、人工费 900 元/d,合计 8 480 元/d,折合废水处理费用为 8.48 元/m³。

6 结论

针对本项目废水水质波动大、有机氮浓度高、COD 浓度高和水质成分复杂等特点,预处理采用气浮沉淀一体池 + 铁碳微电解 + 混凝反应沉淀,主流程采用 UASB - A/O 生化组合工艺,深度处理采用混凝沉淀,最终出水水质满足后续园区污水厂的进水要求。

参考文献:

[1] 邹平,高廷耀. SBR 法处理制药废水的实验研究[J]. 给水排水,2000,26(5):43 - 45.

[2] 黎永坚,胡晓东,熊紫娟,等. 高浓度氨氮对 SBR 工艺处理制药废水的影响[J]. 中国给水排水,2009,25(13):92 - 94.

[3] 赵庆良,蔡萌萌,刘志刚,等. 气浮—活性污泥工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,2006,22(1):77 - 79.

[4] 李金蕊,费学宁,姜远光,等. 制药废水的组合处理工艺研究[J]. 天津城市建设学院学报,2011,17(3):201 - 205.

[5] 李宇庆,马楫,钱国思. 制药废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2009,29(12):5 - 7.

[6] 周健,齐建华,何强,等. 铁碳微电解/生物组合工艺处理制药废水研究[J]. 中国给水排水,2010,26(21):

109 - 112.

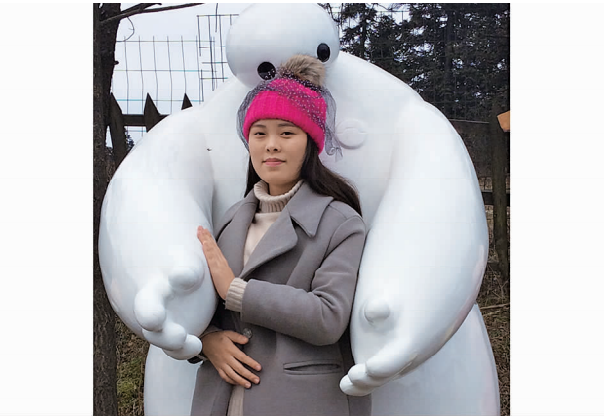
[7] 韦彦斐,沈浙萍,梅荣武,等. 铁碳微电解 - 水解酸化 - 接触氧化工艺处理动物药制品废水[J]. 给水排水,2011,37(7):44 - 46.

[8] 雷春生,王桂玉,王侃. Fe/C 微电解法去除制药废水中磷实验研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(10):169 - 171.

[9] 李敬存,曹志恒,杨丰坤. UASB - 接触氧化 - 气浮处理柠檬酸废水[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(5):135 - 137.

[10] 傅金祥,于兴,孙文章,等. UASB 污泥颗粒化实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2006,22(1):133 - 136.

[11] 刘宏波,杨昌柱,濮文虹,等. 进水氨氮浓度对好氧颗粒污泥的影响[J]. 环境科学,2009,30(7):2030 - 2034.



作者简介:李鸽(1992 -),女,四川内江人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制与环境评价。

E - mail:980267997@ qq. com

收稿日期:2016 - 09 - 25